

10/522811

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年3月18日 (18.03.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/022809 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 38/00, C23C 14/48 緑丘1-8-31 独立行政法人産業技術総合研究所内  
Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009666 (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2003年7月30日 (30.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-222368 2002年7月31日 (31.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩田 康詞 (IWATA, Yasushi) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 茶谷原 昭義 (CHAYA-HARA, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市

## 添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/022809 A1

(54) Title: ULTRA-LOW CARBON STAINLESS STEEL

(54)発明の名称: 超低炭素ステンレス鋼

(57) Abstract: A sealing function layer is formed on the surface layer of an ultra-low carbon stainless steel having a surface layer provided with a sealing function layer by injecting an ion such as nitrogen ion. Because of being excellent in elasticity, sealing performance, stripping properties and abrasion resistance, this ultra-low carbon stainless steel having the sealing function layer makes sealing materials employed up to now unnecessary and enables the provision of all stainless products such as sealing arrangements and joint systems.

(57) 要約: 表面層にシール機能層を設けた超低炭素ステンレス鋼の表面層にシール機能層を、例えば窒素イオンなどのイオンを注入することにより形成する。このシール機能層を有する超低炭素ステンレス鋼は、弾力性、シール性、剥離性及び耐摩耗性に優れるので、従来のようなシール材を不要化し、オールステンレス製の封止・継手システム部品などの製品の実現を可能にする。

## 明細書

### 超低炭素ステンレス鋼

#### 技術分野

本発明は、耐摩耗・耐傷性に優れるとともに金属材料と高度な密着特性と剥離性を有する新規な超低炭素ステンレス鋼に関する。

#### 背景技術

一般に、真空継手、真空封止弁、液体や気体の配管継手、封止弁などの高炭素ステンレス鋼を基材とする金属部品においては、各構成部材を一体化させるために、通常、銅、金、アルミニウム、フッ素樹脂、ゴム、ポリイミドなどのシール材が通常用いられている。

しかしながら、このようなシール材を用いた金属部品は 部品点数が増えるばかりでなく、その組み立て・製造工程が複雑となり、さらにはたとえば銅などの金属シール材を使用した場合には、そのシール効果が銅自身の有する軟度に依存するため、銅自体の損傷・摩耗によって金属疲労が生じ、その結果、シール効果が著しく低下し、金属部品そのものの高寿命化が図れず、またフッ素樹脂系シール材はヘリウムガスに対するシール力に劣り、ゴム、ポリイミド系シール材では耐熱性が悪い等といった問題があった。

また、使用済み後のこれらのシール廃材は産業廃棄物となるため、環境汚染対策を講じる必要があるといった多くの問題点を包含していた。

したがって、上記のような 真空継手、真空封止弁、液体や気体の配管継手、封止弁などのステンレス製金属部品からシール材を不要にし、耐久性に優れたオールステンレス製の封止・継手システム製品等の実現を可能にする、弾力性及び耐摩耗性に優れ、かつ環境に優しいステンレス材料の開発が強く要請されていた。

#### 発明の開示

本発明は、上記従来技術の事情に鑑みなされたものであって、耐久性に優れると共にシール材を不要化し、オールステンレス製の封止・継手システム部品などの製品の実現を可能にする、良好な弾力性、剥離性及び耐摩耗性を示し、かつ環

境に優しい新規な超低炭素ステンレス鋼を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するため銳意検討した結果、特定な軟度、弾力性を有する超低炭素ステンレス鋼の表面をイオン注入することにより得られる、表面内層にイオンが注入されたシール機能層を有し、それ以外の内部は処理前の組成を保持したステンレス鋼（以下、表硬内軟型ステンレス鋼ともいう）が有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

（1）表面層にシール機能層が設けられていることを特徴とする超低炭素ステンレス鋼。

（2）シール機能層がイオン注入により形成されていることを特徴とする上記（1）に記載の超低炭素ステンレス鋼。

（3）イオンが窒素イオンであることを特徴とする上記（1）又は（2）に記載の超低炭素ステンレス鋼。

（4）超低炭素ステンレス鋼が、0.01重量%以下の炭素を含有するものであることを特徴とする上記（1）乃至（3）何れかに記載の超低炭素ステンレス鋼。

（5）超低炭素ステンレス鋼が、予め脱水素処理したものであることを特徴とする上記（1）乃至（4）何れかに記載の超低炭素ステンレス鋼。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1～2及び比較例1～2のステンレス鋼の大気中での耐摩耗性をボールオン回転式により測定したグラフである。

第2図は、実施例1～2及び比較例1～2のステンレス鋼のオイル中での耐摩耗性をボールオン回転式により測定したグラフである。

第3図は、実施例1～2及び比較例1～2のステンレス鋼の厚み方向の硬さを測定したグラフである。

第4図は、本発明の超低炭素ステンレス鋼（S-1）の昇温脱離測定手順の説明図である。

第5図は、本発明の超低炭素ステンレス鋼（S-1）を昇温脱離ガス試験に付した際に生成する各種ガスの分析結果を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の超低炭素ステンレス鋼は、その表面層にシール機能層を設けたことを特徴としている。

シール機能層が設けられる超低炭素ステンレス鋼とは、炭素含量が0.01重量%以下のステンレス鋼で、好ましくはオーステナイト系構造を有するものと定義される。

このシール機能層が設けられる超低炭素ステンレス鋼、鋼中の非金属介在物やガス成分が著しく低減されたものであり、これを構成する成分は、Fe、炭素以外に、Ni、Co、Mo、Si、Mn、P、S、Cu、Alなどの金属や非金属を挙げることができ、その構成比はオーステナイト構造を探る態様の範囲内で任意に選定することができる。

本発明で用いる代表的な超低炭素ステンレス鋼としては、市販品として、たとえば大同特殊鋼社製のクリーンスターA、Bなどを挙げることができる。

クリーンスターA及びクリースターBの組成は以下のとおりである。

表 1

クリーンスター 化学成分(mass%)の実績代表例

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N*	O*	H*
材料名称													
クリーン スターA	0.006	0.13	0.04	0.020	0.001	0.17	14.64	16.95	2.25	< 0.002	65	5	1.6
クリーン スターB	0.007	0.23	0.23	0.025	0.001	0.19	14.66	16.91	2.23	0.002	80	7	2.0

本発明で原材料として用いる超低炭素ステンレス鋼は、たとえば、VCR法により極低C-Nステンレス鋼を溶解するEAVACやアーク再溶解(VAR)などの再溶解などの方法によって製造することができる。

本発明に係る表硬内軟型ステンレス鋼は、上記超低炭素スレンレス鋼の表面層(表面内層)にイオン注入することにより得られる。

イオン注入法としては、プラズマイオン注入法、イオンビーミング法などの従来公知の方法を採用すればよく、また、イオンとしては、N、C、B、Ti、Taなどの元素あるいはこれらの元素を含む化合物が用いればよいが、Nイオンを用いることが好ましい。

本発明でいう、シール機能層とは、超低炭素ステンレス鋼自体の有する弾力性を保持し弹性域内の変形により他の金属材料好ましくはステンレス鋼材料との密着性に優れると共にその表面硬度が高く耐摩耗性、耐傷性に優れた層を、意味する。

したがって、シール機能層の厚みは、その弾力性、密着特性及び表面硬度等の相反する各特性がバランスよく十分に発揮されるように設定しておくことが必要である。

この場合、イオンが注入された超低炭素ステンレス鋼の硬度は、表面から深さ方向にしたがって次第に低下するので、シール機能層の厚みは、その硬度がイオン注入前の超低炭素ステンレス鋼より高い値を示す範囲、好ましくは少なくとも2倍程度の硬度を示す範囲内に設定しておくことが好ましい。

シール機能の厚みは、原材料の超低炭素ステンレス鋼の種類や注入するイオンの種類、その注入量等によっても異なるが、通常、表層から200nm、好ましくは表層から100nmの範囲内である。

イオン注入量は、上記所望厚みとなるように、注入線量と注入エネルギーを適宜設定すればよいが、通常、注入線量は $1 \times 10^{18} N/cm^2$ 、注入エネルギーは20～400keVである。

また、イオン注入する場合、シール機能層の特性が充分に発揮できるように、原材料である超低炭素ステンレス鋼の表面を研磨し、その表面をできるだけ平滑にしておくことが好ましい。この場合、研磨面精度は、イオン注入飛程と同程度、好ましくは、それ以下にしておくことが更に望ましい。

また、通常、表面層にイオン注入された元素はステンレス鋼内の元素、たとえばFeなどのステンレス鋼内の元素と反応して、 $Fe_xN$ 、 $Fe_xC$ などの金属窒化物相や金属炭化物相となりシール機能層を形成する。

このシール機能層を有する表面内硬型ステンレス鋼は、通常のオーステナイト

系ステンレス鋼（炭素含量0.03%以上）と銅との丁度中間の柔軟性を持ち、しかもその表層はシール機能層を持たない超低炭素ステンレス鋼の約5.6倍の硬度を示す（後記実施例参照）。そしてこの表硬内軟型ステンレス鋼は柔軟で弾力性に富むが故に密着性に優れ、しかも表層部の超硬性により耐摩耗性が極めて高く、優れた耐傷性を有する。

この場合、後記実施例に示されるように、 $N_2^+$ イオン注入処理後450°Cで真空加熱した、ステンレス鋼の表面でNとHが反応し $NH_3$ 反を形成する反応が顕著となり、Nの反応性脱離が生じ、結果的に硬度が減少する場合が生じるので、本発明のシールレスステンレスの作業環境温度が400°Cを超える場合には、 $N_2^+$ イオン注入処理前に、予め原材料である超低炭素ステンレス鋼を真空中で例えば450°Cに加熱し、脱水素を行った後、 $N_2^+$ イオン注入を行うことが望ましい。

本発明の表硬内軟型ステンレス鋼は、上記したように、弾力性に富み、金属同士の密着性に優れ、尚且つ傷などに対して極めて強い性質を示すものであるが、更にそのシール面は剥離性に優れたものである。すなわち、本発明のようなシール機能層を持たない超炭素ステンレス鋼同士を直接接触した場合にはそのシール面で金属が互いに溶着してしまい、剥離性を持たせることは極めて困難であるが、本発明の表硬内軟型ステンレス鋼の場合、ステンレス鋼表層が特殊表面改質処理され、金属同士の直接接触による溶着が極めて起こり難く、しかも材料自体の柔軟性、弾力性は損なわれない為に、シール機能性と剥離性との両方の性質を兼ね備えたシール面が実現する。これによって初めてシール部材の不要な全ステンレス製継手や封止弁の製品化が可能になるのである。

ところで、一般に、高硬度の低炭素ステンレス鋼の表面にイオン注入して硬化層を形成する方法は良く知られているが、このイオン注入法は実質的に高硬度のステンレス鋼自体の強度、耐久性、耐摩耗性を単に向上させることを目的としたものであり、本発明のように、柔軟で弾力性のある超低炭素ステンレス鋼の表面の改質を意図とし、超低炭素ステンレス鋼自体の有する軟らかな弾力性を保持し、他の金属材料好ましくはステンレス鋼材料との密着特性を維持しつつ、その表面硬度を高め、耐摩耗性、耐傷性などの物性の向上を図るためのものではない。

したがって、本発明の表面層にシール機能層が設けられている超低炭素ステン

レス鋼と上記従来のイオン注入層を設けた高硬度ステンレス鋼とは、その機能、作用効果の点で明確に区別されるべきものである。

本発明に係る、表硬内軟型ステンレス鋼は、前記した構造を有することから、通常の一般のオーステナイト鋼に比較して耐摩耗性、耐損傷性に優れた性質を有すると共に構造材料でありながら優れたシール性、密着性及び剥離性を示す。

したがって、本発明の表硬内軟型スレンレス鋼は、真空継手、真空封止弁、液体や気体の配管継手、封止弁などの高炭素ステンレス鋼製金属部品からシール材を不要にし、耐久性に優れたオールステンレス製の封止・継手システム製品の実現を可能にする、良好な弾力性及び耐摩耗性を示すステンレス鋼材料ということができる。また、使用済み後の金属部品にはシール材がないことから、従来のようなシール廃材による環境汚染が回避され、またシール廃材の回収装置や設備を省くことが可能となる。

更に、耐熱性にも優れた材料であることから、シール部材としてゴム、テフロン、ポリイミドなどの安定高分子素材を用いる配管継手、封止弁ではその利用が困難な高温環境下でも充分に使用することができ、またシール部材として、銅等の貴金属の使用時に見られる微小粉塵汚染がなく、かつ、製品構造が簡単になり、部品点数が減らせることで製品の生産性を著しく向上することができる、といった数多くのメリットを有するものである。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 参考例

##### [試料の準備]

直径40mm、厚み2.0mmに加工したイオン注入用試料クリーンスターB 4枚（N○-1～N○-4と標記）、比較試料として同じくクリーンスターB 4枚（B-1～B-4と標記）及びオーステナイト系ステンレスsus316L 4枚（L-1～L-4と標記）を用意し、機械研磨を行った。各試料の表面仕上げを表2に示す。試料表面精度はイオン注入用試料で平均粗さで7nm～24nm、最も粗い凹凸のピークでも

47nm～141nm、比較試料では平均粗さで5nm～9nm、最も粗い凹凸のピークで30nm～90nmであった。

表 2

試料	平均厚(mm)	評価長 (mm)	断面曲線			粗さ曲線		
			Ra(μm)	Rz(μm)	Ry(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Ry(μm)
No-1	2.016 ±0.002	0.025	0.0072	0.054	0.072	0.007	0.053	0.069
No-2	2.006 ±0.002	0.08	0.0242	—	0.141	0.0238	—	0.139
No-3	2.015 ±0.002	0.08	0.0079	—	0.047	0.006	—	0.037
No-4	2.006 ±0.002	0.08	0.0174	0.08	0.102	0.0168	0.078	0.097
B-1	1.996 ±0.002	0.08	0.005	0.03	0.03	0.004	0.03	0.03
B-2	1.995 ±0.002	0.08	0.006	0.03	0.04	0.006	0.03	0.04
B-3	2.000 ±0.001	0.08	0.006	0.03	0.04	0.006	0.03	0.04
B-4	1.998 ±0.002	0.08	0.009	0.04	0.06	0.009	0.04	0.06
L-1	1.997 ±0.002	0.08	0.003	0.02	0.03	0.003	0.02	0.03
L-2	1.999 ±0.002	0.08	0.015	0.05	0.08	0.015	—	0.08
L-3	1.988 ±0.002	0.08	0.015	0.05	0.09	0.012	0.05	0.07
L-4	1.992 ±0.002	0.08	0.005	0.03	0.04	0.004	0.03	0.03

### 実施例 1

#### [シール機能層を有する超低炭素ステンレス鋼の作製]

(イオン注入)

前記試料4枚(No-1～No-4)を140mm径の円板治具(sus316L)上に中心ピッチ60mmで円形に並べ、真空槽に設置した後、アルゴンスパッタクリーニングにつづいて、イオン注入を行った。

アルゴンスパッタクリーニングでは、圧力0.33PaでArガスを導入し、Arガス中に高周波を導入して試料表面のクリーニングを行った。導入高周波の周波数は13.56MHz、出力150W、クリーニング時間30分とした。

次に一旦真空槽内を真空に戻した後、N<sub>2</sub>ガスを圧力0.39Paで導入し、同様に円板治具を介して試料に高周波パルス(パルス幅50μs、周波数13.56Hz、出力25W、繰り返し周波数1000Hz)を印加し、試料表面に沿ってプラズマを発生させる。低電力の放電によるプラズマ中ではN<sub>2</sub><sup>+</sup>分子イオンがほとんどである。試料に25kVの高電圧パルス(パルス幅10μs、繰り返し周波数1000Hz)を印加し、プラズマ中のN<sub>2</sub><sup>+</sup>分子イオンを試料表面に入射させる。このイオン注入法では試料形状に沿って均一プラズマが発生し、印加高電圧パルスによって4枚の試料に同時にN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンが入射されるため、4枚の試料には同量のN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンが均一に注入されたことに

なる。

#### (注入量)

$N_2^+$ 分子イオンをステンレス鋼に25kVで加速・注入した時の飛程は、12.5keVの $N^+$ 原子イオンを注入したのとほとんど同等である。ターゲットを密度7.866g/cm<sup>3</sup>のFeとして、TRIMコード（version 1998）でシミュレーションすると飛程は16.2nmになる。

窒素イオン注入量の見積もりは、シリコン基板に窒素注入してオージェ電子分光測定から求めた注入量を基準にして算出した。その結果、ステンレス鋼への窒素注入量は $1.65 \times 10^{17}/cm^2$ であった。ステンレス鋼における上記16.2nmの飛程中に存在する金属原子数は、ステンレス鋼の組成をすべて鉄として換算すると、約 $8.47 \times 10^{22}atom/cm^3 \times 16.2nm = 1.37 \times 10^{17}atom/cm^2$ である。従って本実験ではステンレス鋼の表層16.2nmの体積中に存在する鉄原子数に対して約1.2倍の窒素イオンを注入したことになる。

このようにして表面から深度16.2nmにNイオンを注入し硬いシール機能層が形成された超低炭素ステンレス鋼（以下、試料N-1～N-4に対応した、シール機能層を有する超低炭素ステンレス鋼を、それぞれ、試料S-1～S-4と標記）を作製した。

#### [ピッカース硬度]

上記で得た試料S-2の硬度をピッカース硬さ試験法によって測定した。その結果を表3に示す。

#### [耐摩耗性試験]

上記で得た試料S-2の耐摩耗性試験をポールオン回転式試験法によりおこなった。

#### (ポールオン回転式試験法)

試験球を試料に接触させ、試料を一定速度で回転させて試料表面に付けられた摩擦痕の深さを計測し、試料の耐摩擦性を示す表面硬さの試験を行った。回転速度は試験球との接点上で50mm/s、試験球はベアリング球sus440C、球径4.0mmを使用した。試験は大気中とツーストロークエンジン用オイル(jinen)中とで行い、それぞれの回転時間は延べ10分と30分とした。

### (1) 大気中での試験法

大気中において試験球に5gと25gを加重し、形成された表面摩擦痕の円周に沿って4等分した箇所で深さ測定を行った結果を第1図に示す。

### (2) オイル中での試験法

試験球への加重は100gを行った。その結果を第2図に示す。

なお、オイル中における摩擦試験の場合、形成される摩擦痕の表面が滑らかになり、凝着磨耗がより低ノイズで計測できる。

#### [表面硬度の測定]

クリーンスター鋼に注入した窒素イオンの飛程が試料表面から約20nm程度であることを加味し、深さ方向の硬さ分布をナノスケールの精度で調べるため、ナノインデンテーション試験を行った。すなわち、上記で得た試料S-2の表面硬度をナノインデンテーション法により測定した。その結果を第3図に示す。

なお、測定法は以下によった。

#### [ナノインデンテーションの測定方法]

プローブチップ(圧子)には先端半径が100nm程度のバーコピッチタイプ(三角錐)のダイヤモンド圧子B1281を用いた。硬さ測定では、圧子に荷重をかけながらそれを一定速度で試料表面から内部に押し込む。硬さは、圧子を押し込んだときの荷重を圧子の投影面積で割った圧力値で表される。圧子の投影面積は、圧子先端からの距離 $h$ に対して圧子断面積 $A=F(h)$ で表され、その関係は圧子の形状から予め正確に分かっている。従って、試料表面から圧子を試料内部へ押し込んだときの距離(深度)を測定し、深度に対する硬さ分布が計測される。測定はプローブチップに電磁コイルを利用して微弱な振動を上奏しながら行った。振動周波数は45.0Hz、振動振幅は2.0nmであった。ナノインデンテーションの測定では、温度変化に伴う測定距離のドリフトを極力少なくすることにより、正確な硬さ分布の計測が可能になる。測定はドリフト量が0.050nm/s以下になるのを待って行った。

#### 実施例 2

試料S-2を室温で装置に取り付け後、予備排気30分、主排気2時間行い、その後0.1°C/sで昇温させた。450°Cに達した時点から36時間温度を一定とし、その後

は自然放冷させ、昇温処理した、シール機能層を有する超低炭素ステンレス鋼（以下、試料S-2-1と標記する）を得た。

この試料S-2-1の硬度、大気中での耐摩耗性、オイル中での耐摩耗性、表面硬度を実施例1と同様な試験法により測定した。その結果をそれぞれ、表3、第1図、第2図、第3図に示す。

#### 比較例1

実施例1の試料S-2に代えて、表1の試料B-4（イオン注入前の超低炭素ステンレス鋼である、クリーンスターB（炭素含有量0.008重量%））を用いた以外は実施例1と同様にして、その硬度、大気中での耐摩耗性、オイル中での耐摩耗性、表面硬度を測定した。その結果をそれぞれ、表3、第1図、第2図及び第3図に示す。

#### 比較例2

実施例1の試料S-2に代えて、表1の試料L-4（SUS316L（炭素含有量0.03重量%））を用いた以外は実施例1と同様にして、その硬度、大気中での耐摩耗性、オイル中での耐摩耗性、表面硬度を測定した。その結果をそれぞれ、表3、第1図、第2図及び第3図に示す。

表3

試料	S 2	S - 2 - 1	B 4	L 4
H V (Kgf/mm <sup>2</sup> )	188.3	182.3	163.8	178.5

なお、上記試料S-1～S-4の窒素の存在状態を確認するべく、昇温脱離実験および定量分析実験を行った。なお、実験は代表サンプルとして試料S-1を選定した。

一般に、固体表面に吸着している分子、原子は吸着力の弱いものから順次、脱離するが、これを質量分析計によって測定することで、吸着状態についての情報を得ることができる。ここでは、イオン注入後のクリーンスター中における結合状態を調べるために昇温脱離実験を行った。

まず試料S-1を室温で装置に取り付け後、予備排気30分、主排気2時間行い、

その後 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で昇温させた。 $450^{\circ}\text{C}$ に達した時点から36時間温度を一定とし、その後は自然放冷させ試料S-1-1を得た。その際の脱離ガスを質量分析計により測定した。測定手順図を第4図に示す。

横軸を $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の温度上昇開始時刻からの測定時間として、縦軸にH、 $\text{H}_2$ 、N、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ の放出相対強度を図5に示す。 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、Nの各分子は約 $350^{\circ}\text{C}$ 及び $450^{\circ}\text{C}$ と共に揃って脱離ピークを示した。夫々の脱離ピークを低温側から $\alpha$ -ピーク、 $\beta$ -ピークと呼ぶ。また $450^{\circ}\text{C}$ では水素脱離が同時に見られた。

昇温未処理の試料S-1と昇温脱離実験後の試料S-1-1について組成定量分析にかけ、昇温前後で窒素量と炭素量に違いがあるかを確認した。

#### (1) C分析

試料各1gを秤取し、高周波炉燃焼-赤外線吸収法でCを定量した。

装置：LECO社製 炭素分析装置 CS-444

燃焼温度： $1700^{\circ}\text{C}$

助燃剤：W+Sn

参考：JIS Z 2615「金属材料の炭素定量方法通則」

#### (2) N分析

試料各0.5gを秤取し、不活性ガス融解-熱伝導度法でNを定量した。

装置：LECO社製 窒素分析装置 TC-436

燃焼温度： $2200^{\circ}\text{C}$

参考：JIS G 1228「鉄および鋼中の窒素定量方法」

分析の結果は、つぎのとおりであった。

S-1の炭素量 : 0.008重量%

S-1-1の炭素量 : 0.008重量%

S-1の窒素量 : 0.0096重量%

S-1-1の炭素量 : 0.0096重量%

なお、値は2回測定の平均値である。

以上のことにより、昇温脱離前後において炭素と窒素の含有量に違いは見られないことが判る。

[考察]

次に、上記実施例 1～2 及び比較例 1～2 の実験結果を考察する。

#### [硬度]

試料 S - 2、試料 S - 2 - 1、試料 B - 4 及び試料 L - 4 のピッカース硬度は表 3 に示したとおりである。すなわち、試料 B - 4 (イオン注入前のクリーンスター B) のピッカース硬度は  $163.8 \text{ kgf/mm}^2$  であるが、これにイオン注入した本発明の試料 S - 2 は、 $188.3 \text{ kgf/mm}^2$  となり、約 1.150 倍その硬度が向上し、しかも、本発明の試料 S - 2 の硬度は、この分野で極めて高いとされる試料 L - 4 (SUS316L) の 1.076 倍の値となることが判る。

#### [耐摩耗性]

第 1 図及び第 2 図から、大気中及びオイル中の何れの摩耗試験においても、窒素イオンを注入した本発明のクリーンスター試料 S - 2 では、イオン注入されていないクリーンスター試料 B - 4 と比較して明らかに凝着磨耗が小さく抑えられ、耐摩耗性に優れていることを示している。特に窒素イオン注入による表面処理のみを行い、昇温処理をしない試料 S - 2 では、5g の加重では凝着磨耗が確認出来ないほどに高い耐摩耗性を示す。

また、オイル中での凝着摩擦によって試料表面が削られた体積を各試料別に算出し、試料 L - 4 を基準にして比較すると表 4 の結果が得られた。

表 4

試料 N o.	摩耗損失体積比
S - 2	0.04
S - 2 - 1	0.23
B - 4	1.43
L - 4	1

表 4 から、イオン注入していないクリーンスター (B - 4) は凝着摩擦により L - 2 (sus316L 鋼) と比べると 40% 以上多く、磨耗している。これに対してクリーンスターを窒素イオン注入した本発明の試料 S - 2 はその表面が、試料 L - 4 の表面の磨耗量の僅か 4 % しか磨耗しないことが判り、摩擦に対して極めて強いことが明らかになった。

### [表面硬度]

上記考察から、ビッカース硬度、耐摩耗性共にsus316L鋼（L-4）より柔らかいクリーンスター鋼B-4に窒素イオン注入を行うことで逆にsus316L鋼より硬い材質（S-2）になることが判った。

更にナノインデンテーション試験の結果を示す第3図から次のようなことが結論できる。

未処理のクリーンスター（B-4）の表面硬度3.2GPaに対してN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入処理を行った試料（S-2）の表面硬度は18GPaに達し、B-4試料の5.6倍、sus316L材（L-4）の4.2倍の硬度を示した。また、表面からの深度が深くなるにつれて硬度は減少し、表面から110nmの深さで硬度は1/2(9Pa)になり、約1μmで未処理試料と同じ硬さになることから、N<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入処理により未処理試料の硬度の2倍以上(6.5GPa)の硬度化が期待できる厚さは、表面から200nm以下の表層部である。

なお、N<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入処理後450°Cで真空加熱したクリーンスター材料（S-2-1）では、N<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入処理により注入イオンの一部は表層600nm付近深部まで拡散を示すものの、表層硬度は最大でも7.6GPaにまで減少する。これはステンレス鋼中のHの脱離に伴ない、ステンレス鋼の表面でNとHがN+3H→NH<sub>3</sub>反応し、Nの反応性脱離が生じ、結果的に硬度が減少した為と推定される。したがって、表硬内軟型の当超低炭素ステンレス鋼の利用環境が400°Cを超える場合には、N<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入処理前に、予め超低炭素ステンレス鋼を真空中で450°Cに加熱し、脱水素を行った後、N<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入を行うことが望ましいことが判る。

### [全体考察]

炭素含有量が0.008%の低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は通常オーステナイト系ステンレス鋼sus316Lと銅との調度中間のVickers硬さ比0.9377を示す。この超低炭素オーステナイトステンレス鋼に、たとえば、25kVでN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを注入すると、ステンレス鋼表層110nmの領域にN原子はFe<sub>4</sub>N相或いはFe<sub>2</sub>N相を形成する。この領域の硬度は内部硬度の5.6倍に達し、sus316L材に対して硬度で4.2倍、凝着摩擦による耐摩耗性では25倍の値をもつ。従って、炭素含有量が0.008%のオーステナイト系ステンレス鋼に25kVでN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを注入したステン

レス鋼は内部が柔らかく弾力性に富み、密着性に優れると同時に、傷などに強く金属同士の凝着摩擦による耐磨耗性にも優れた特性を併せ持ち、「表硬内軟型ステンレス鋼」と呼ぶに相応し、真空継手、真空封止弁、液体や気体の配管継手、封止弁などの高炭素ステンレス鋼製金属部品からシール材を不要にし、耐久性に優れたオールステンレス製の封止・継手システム製品の実現を可能にする、良好な弾力性及び耐摩耗性を示す新規なステンレス鋼材料ということができる。

### 産業上の利用分野

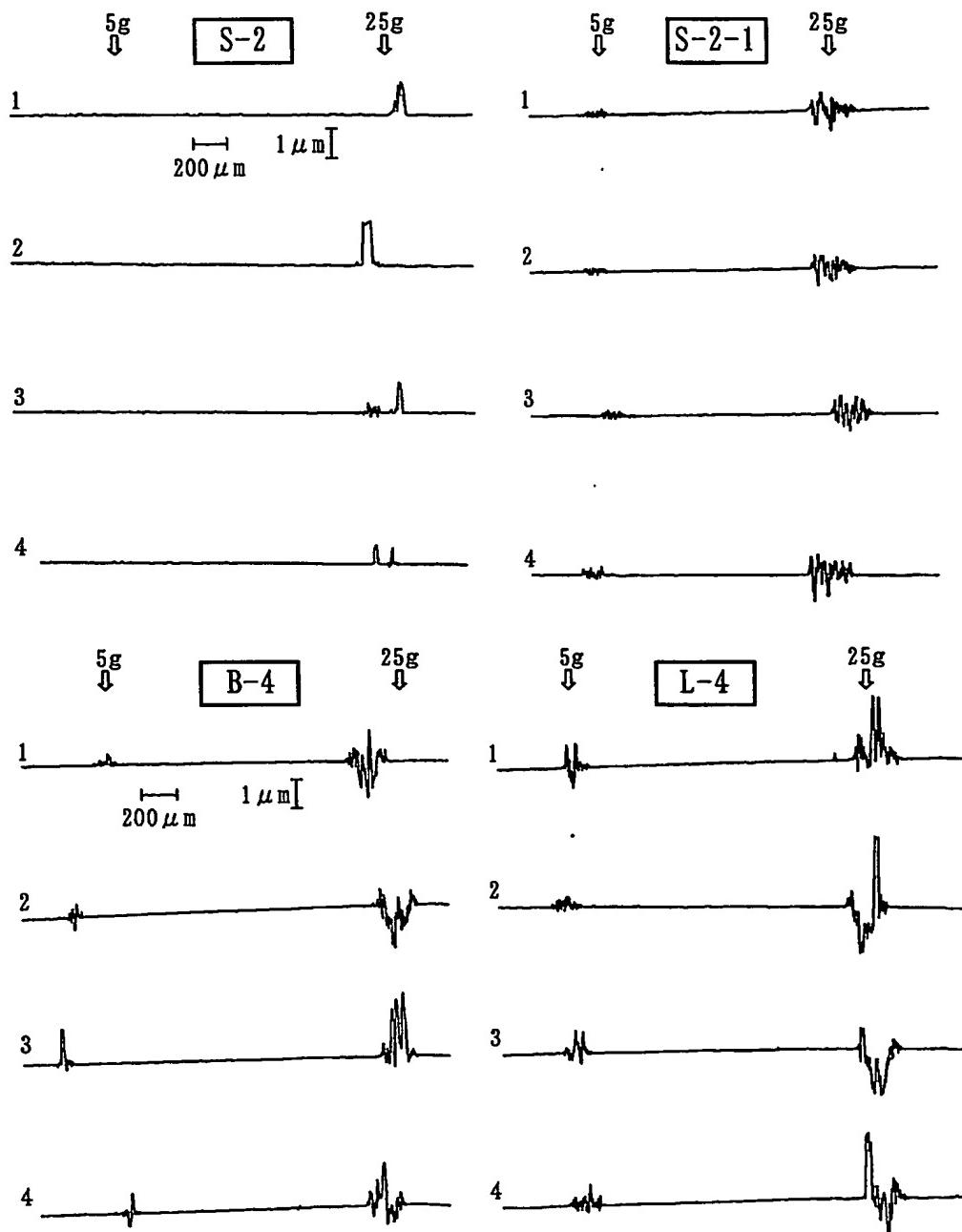
本発明のシール機能層を有する超低炭素スレンレス鋼は、前記したように、通常のオーステナイト鋼に比較して耐摩耗性、耐損傷性に優れた性質を有すると共に構造材料でありながら優れたシール性、密着性を示すことから、真空継手、真空封止弁、液体や気体の配管継手、封止弁などの高炭素ステンレス鋼製金属部品からシール材を不要にし、耐久性に優れたオールステンレス製の封止・継手システム製品の実現を可能にする、良好な弾力性及び耐摩耗性を示すステンレス鋼材料ということができる。また、使用済み後の金属部品にはシール材がないことから、従来のようなシール廃材による環境汚染が回避され、またシール廃材の回収装置や設備を省くことが可能となる。

更に、耐熱性にも優れた材料であることから、シール部材としてゴム、テフロン、ポリイミドなどの安定高分子素材を用いる配管継手、封止弁ではその利用が困難な高温環境下でも充分に使用することができ、またシール部材として、銅などの貴金属の使用時に見られる微小粉塵汚染がなく、かつ、製品構造が簡単になり、部品点数が減らせることで製品の生産性を著しく向上することができる、といった数多くのメリットを有するものである。

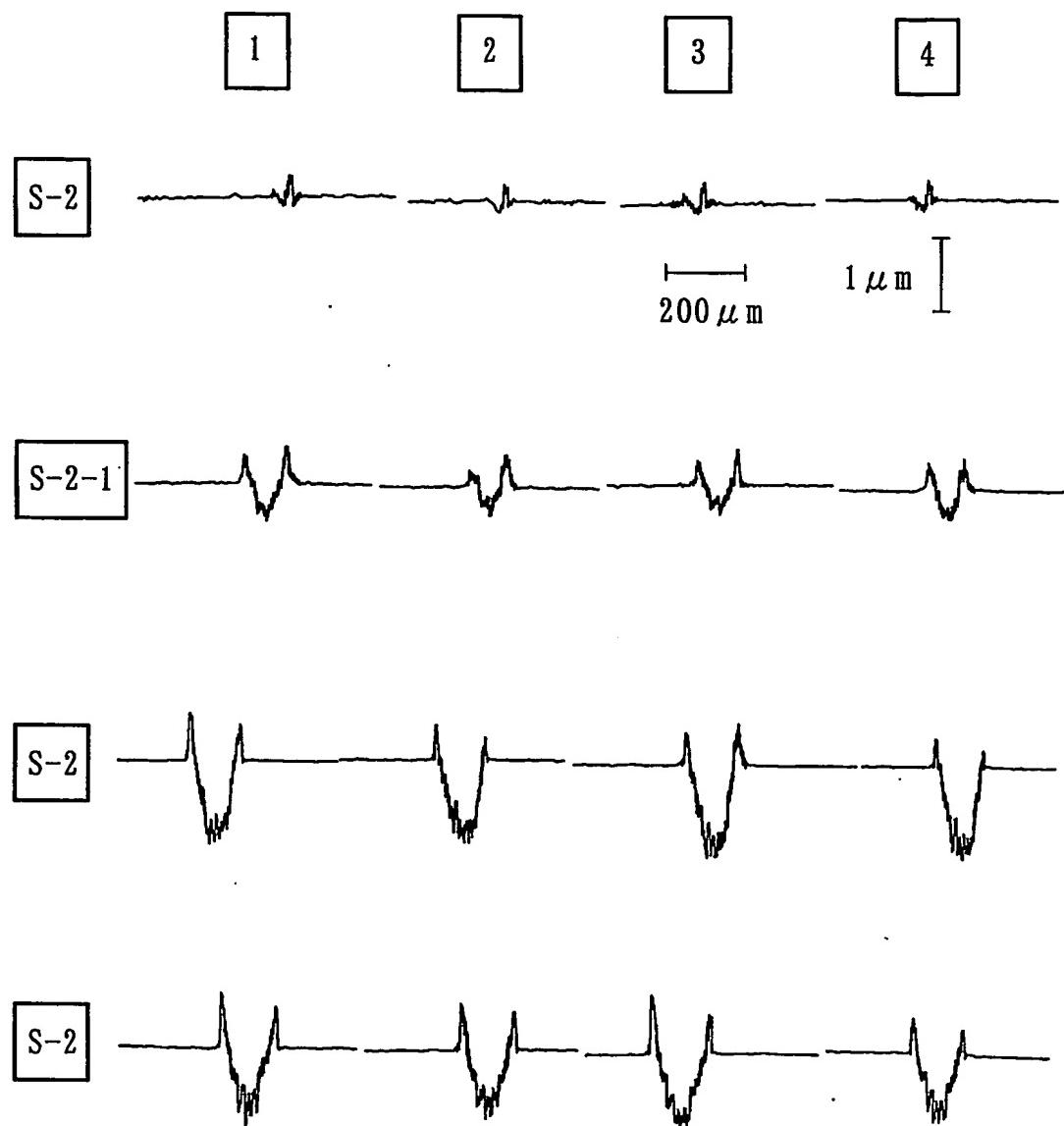
### 請求の範囲

1. 表面層にシール機能層が設けられていることを特徴とする超低炭素ステンレス鋼。
2. シール機能層がイオン注入により形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の超低炭素ステンレス鋼。
3. イオンが窒素イオンであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の超低炭素ステンレス鋼。
4. 超低炭素ステンレス鋼が、0.01重量%以下の炭素を含有するものであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項何れかに記載の超低炭素ステンレス鋼。
5. 超低炭素ステンレス鋼が、予め脱水素処理したものであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項何れかに記載の超低炭素ステンレス鋼。

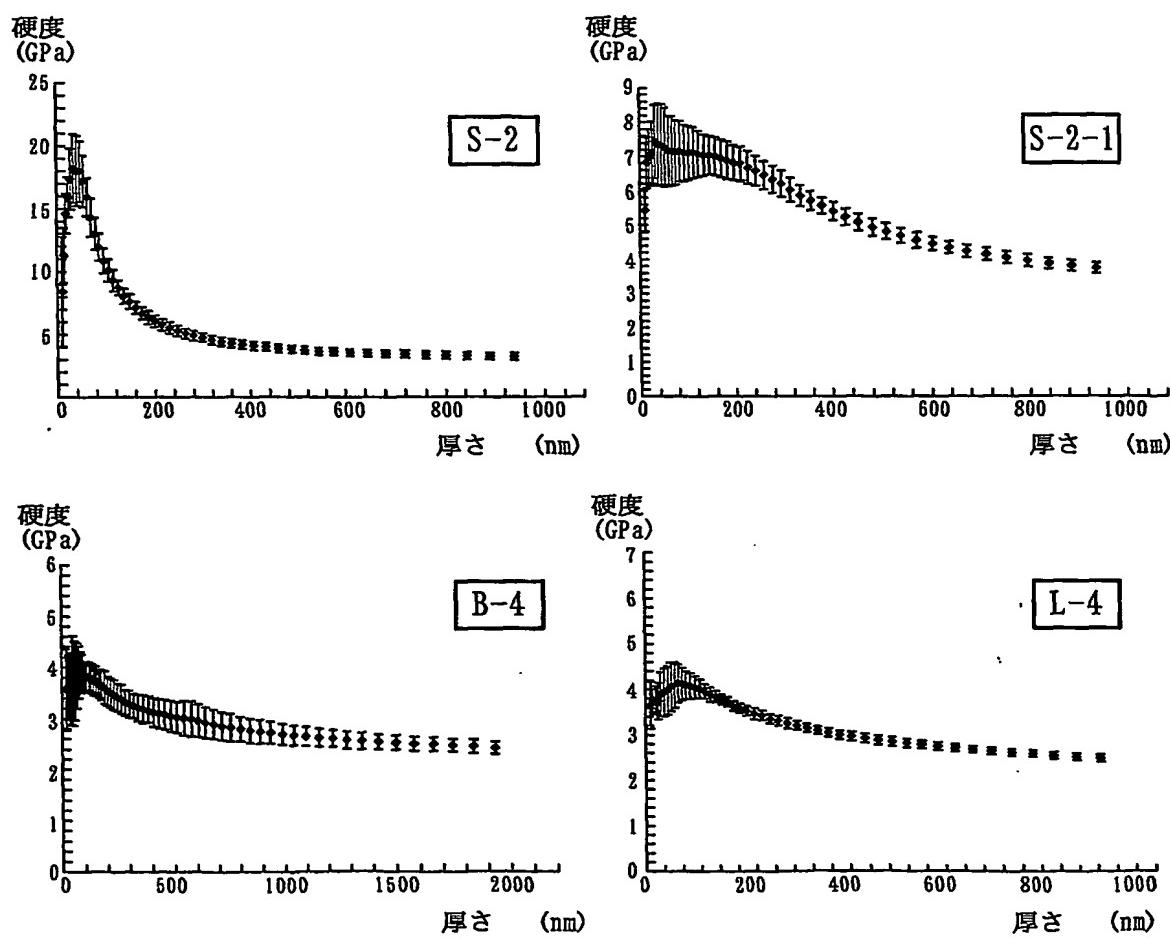
第1図



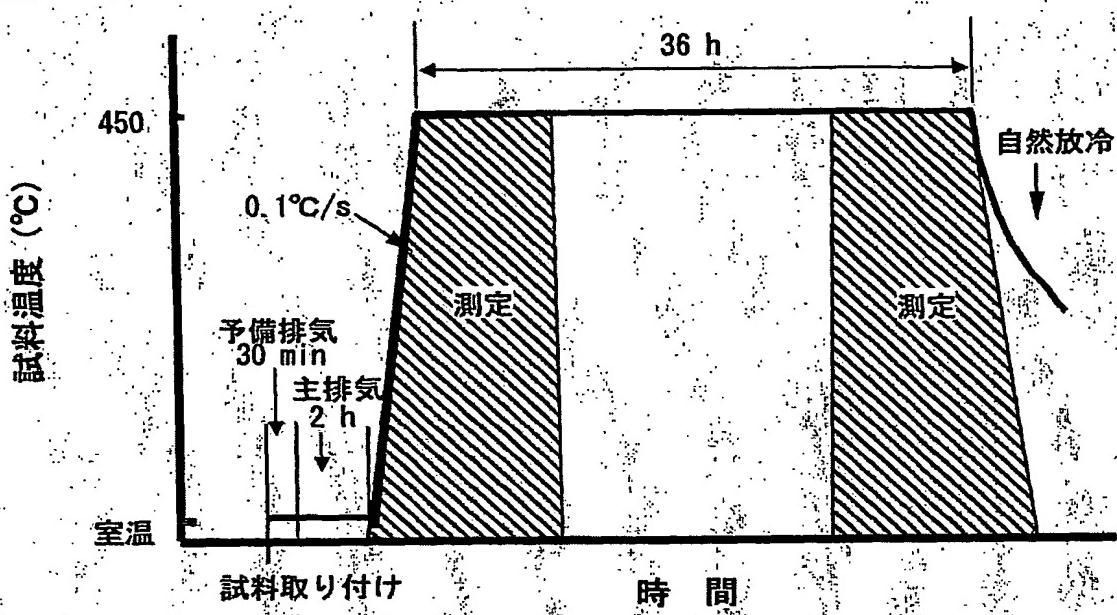
第2図



第3図

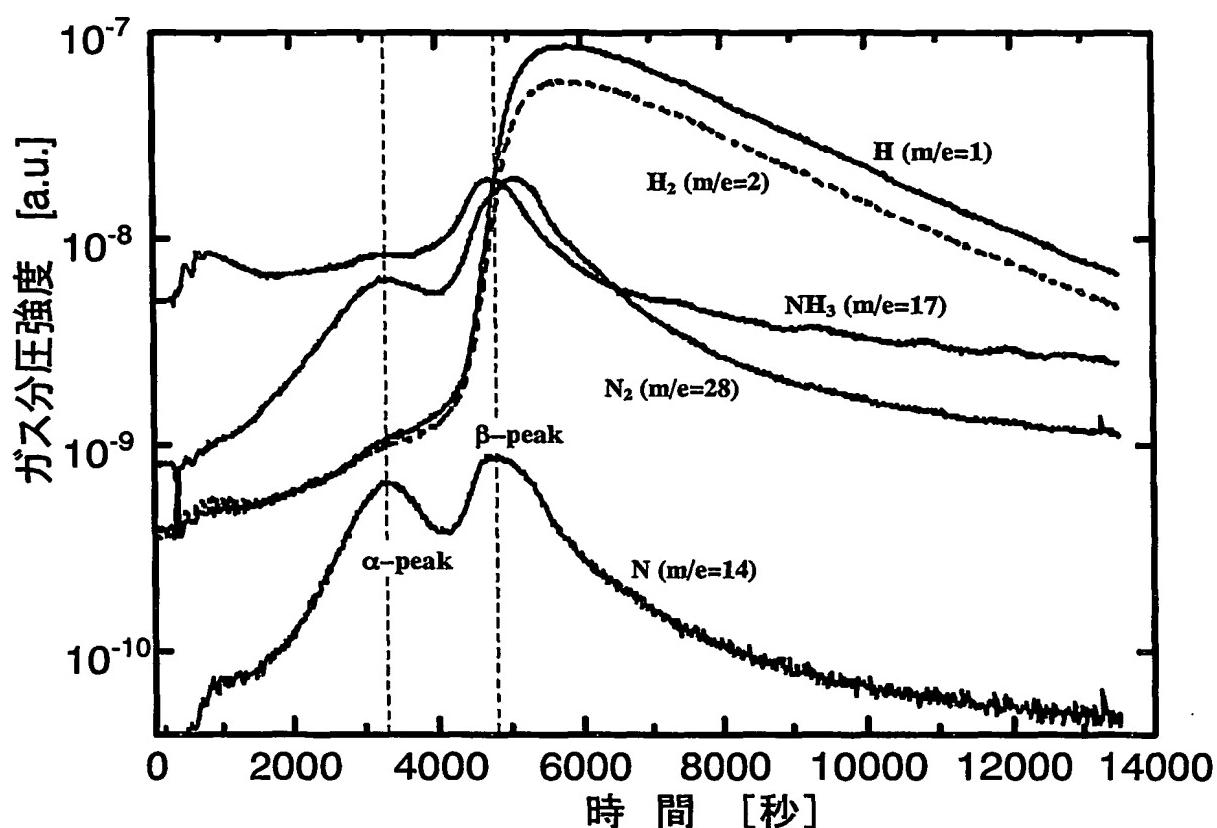


第 4 図



BEST AVAILABLE COPY

第 5 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/09666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl' C22C38/00, C23C14/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' C22C38/00-60, C23C14/00-58Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Takateru UMEDA et al., "Zairyo Technology 9 Zairyo no Process Gijutsu [I]", University of Tokyo Press, 30 November, 1987 (30.11.87), pages 231 to 236	1-5
A	JP 6-41716 A (Toshiba Corp.), 15 February, 1994 (15.02.94), (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 December, 2003 (18.12.03)Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C22C38/00, C23C14/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C22C38/00-60, C23C14/00-58

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	梅田高照ら、材料テクノロジー9材料のプロセス技術〔I〕、財団法人東京大学出版会、1987.11.30, p. 231-236	1-5
A	J P 6-41716 A (株式会社東芝) 1994.02.15 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

18.12.03

## 国際調査報告の発送日

18.01.04

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 陽一

4K 9731



電話番号 03-3581-1101 内線 3435